

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3843482 A1

21 Aktenzeichen: P 38 43 482.2  
22 Anmeldetag: 23. 12. 88  
43 Offenlegungstag: 28. 6. 90

51 Int. Cl. 5:  
C08F 242/00

C 08 L 91/00  
C 08 L 21/00  
D 06 N 7/02  
D 06 N 3/04  
// (C08J 3/24,  
C08K 5:14)C08J 3/12  
(C08L 21/00,7:00,  
9:00,  
23:16)C08K 11/00,  
C08L 97/02

DE 3843482 A1

71 Anmelder:  
Hüls Troisdorf AG; 5210 Troisdorf, DE

72 Erfinder:  
Simon, Manfred, Dipl.-Chem. Dr., 5216 Niederkassel,  
DE; Höver, Alexander, 5210 Troisdorf, DE; Spieß,  
Karl-Heinz, Dipl.-Ing., 5203 Much, DE; Lapp, Jakob;  
Zündorf, Wilhelm, 5210 Troisdorf, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-AS 10 22 007  
DD 9 777  
US 38 73 584  
US 28 19 234

DE-Z: Hochmolekularbericht 1967, H,5556/67;  
- DE-Buch: Dr. BOPPEL, Hans;  
BUCHHOLZ, Uwe: Fußbodenbeläge. Ullmann,  
Bd. 12, 4. Aufl., 1978, S. 23-30;

54 Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden wie Boden- oder Wandbelägen, insbesondere aus Naturölen

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden wie Boden- oder Wandbelägen beschrieben auf der Basis natürlicher oder künstlicher Öle und elastomeren Natur- oder Kunststoffen. Das Verfahren erfolgt in zwei Reaktionsphasen. In der ersten Reaktionsphase wird ein Gemisch aus einem Standöl oder einem gleichwertigen polymeren künstlichen Öl mit Füllstoffen homogenisiert und mit einem Peroxid bei erhöhter Temperatur teilpolymerisiert und teilvernetzt zu einem Zwischenprodukt I. Das gemahlene Zwischenprodukt I wird anschließend mit einem elastomeren Natur- oder Kunststoff, insbesondere Naturkautschuk, Füllstoffen und einem Peroxid homogenisiert und wiederum bei erhöhter Temperatur vernetzt bzw. polymerisiert. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können homogene, ggf. marmorierte Bodenbeläge auf der Basis von Naturstoffen mit hervorragenden physikalischen und optischen Eigenschaften hergestellt werden.

DE 3843482 A1

## Beschreibung

## Technisches Gebiet

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden wie Boden- oder Wandbelägen, insbesondere zur Herstellung von mehrfarbig strukturierten Fußbodenbelägen und unter weitgehender Verwendung von natürlichen Ausgangsmaterialien. Man unterscheidet hierbei homogene Beläge, die in ihrer gesamten Dicke die gleiche Rezepturzusammensetzung aufweisen, und Verbundbeläge, die aus einer Kombination einer verschleißfesten oberen Nuttschicht und einer z. B. textilen Unterschicht bestehen. Für die Qualität 10 eines Bodenbelages sind physikalische Eigenschaften wie Elastizität (Biegeverhalten) und Abriebfestigkeit ebenso wesentlich wie optische Eigenschaften (Dessinierungsmöglichkeiten) und physiologische Unbedenklichkeit sowie "umweltneutrale" Entsorgung.

## Stand der Technik

Die Nuttschichten der bekannten synthetischen Bodenbeläge bestehen meist aus einer Mischung von Füllstoffen und Bindemitteln, wobei sich als Bindemittel insbesondere weichmacherhaltiges PVC durchgesetzt hat (Ullman, 4. Aufl., Bd. 12, S. 23 ff.). Insbesondere homogene PVC-Beläge weisen überlegene Gebrauchseigenschaften wie hohe Abriebfestigkeit, gute Elastizität, geringe Neigung zu Sprödb Brüchen, aufgezeichnete Verkleb- und Verschweißbarkeit und zudem vielfältige Dessinierungsmöglichkeiten auf. Wegen des Weichmacher- und Chlor- 20 gehaltes sind PVC-Beläge jedoch zunehmender Kritik ausgesetzt.

Ein Bodenbelag, der weitgehend aus Naturstoffen hergestellt wird, ist Linoleum. Das Verfahren, das vor 100 Jahren entwickelt wurde, hat sich bis heute nicht wesentlich geändert. Es werden Leinöl oder andere Öle wie Rapsöl, Rüböl, Sojaöl, Fischöl oder Holzöl etc. in Gegenwart von Sikkativen in Form von Kobalt-, Mangan-, Blei- und Zinkverbindungen und von Luft über einen längeren Zeitraum von 10 oder noch mehr Stunden auf eine Temperatur zwischen 100 bis zu 200°C erhitzt und das so gebildete Linoxyn unter Zusatz von Harzen wie Kolophonium und organischen Füllstoffen wie Korkmehl und Holzmehl über mehrere Stunden wiederum bei erhöhten Temperaturen weiter zu Linoleumzement oxidiert. Die Weiterverarbeitung des Linoleumzements über einen Kalender und Kaschierung mit einem Jutegewebe wird danach durch einen langwierigen Autoxidationsprozeß in Temperkammern bei 60 bis 70°C und 10 bis 14 Tagen abgelöst. Ein Verfahren, das sehr zeitrau- 30 bend ist, trotzdem des Einsatzes von den prozeßbeschleunigenden Schwermetallverbindungen.

Trotz weitgehenden Einsatzes von Naturstoffen ist Linoleum wegen des Anteils an Schwermetallen (0,5 bis 2 Gew.-%) in der Entsorgung problematisch. Darüber hinaus sind die physikalischen Eigenschaften wie Elastizität, Abriebfestigkeit und Bruchdehnung denen des PVC-Belages weit unterlegen. Die Sprödigkeit von Linoleum läßt dessen Verarbeitung zu homogenen Belägen nicht zu. Linoleum-Beläge können darüber hinaus nicht in der Vielfalt von Dessinierungen hergestellt werden, wie sie von PVC-Belägen bekannt sind. 35

## Aufgabe der Erfindung

40 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden wie Boden- oder Wandbelägen zur Verfügung zu stellen, das ohne Verwendung von Schwermetall- oder Halogenverbindungen zu Belägen mit hoher Elastizität und Bruchdehnung, geringer Sprödigkeit, guter Abriebfestigkeit und vielfältigen Dessinierungsmöglichkeiten führt. Insbesondere soll das Verfahren die weitgehende Verwendung natürlich gewonnener Rohstoffe ermöglichen, ohne auf eine zeitaufwendige Verfahrensweise wie bei der Linoleumherstellung angewiesen zu sein. 45

## Darstellung der Erfindung

50 Die Erfindung löst die Aufgabe durch folgende Verfahrensschritte:  
Eine Mischung enthaltend

- a) 20 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Öle der Gruppe
  - a<sub>1</sub>) Standöl aus Naturölen wie Einöl, Holzöl, Sojaöl oder anderen Naturölen oder deren Mischungen,
  - 55 a<sub>2</sub>) polymeres, künstliches oder natürliches Öl mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 7000, einer dynamischen Viskosität (20°C) von > 0,5 [Pa · s] und einer Jodzahl (Wijs) > 200 [g/100 g],
  - b) 50 bis 75 Gew.-% Füllstoffe und
  - c) ein Peroxid

60 wird bei einer Temperatur von 200 bis 280°C zu einem teilpolymerisierten und teilvernetzten Zwischenprodukt I in Form eines Granulates oder Mahlgutes verarbeitet, das anschließend, ggf. unter weiterer Zugabe von Bindemitteln und Zuschlagstoffen, weiterverarbeitet wird zu den Flächengebilden.

Die Erfindung geht aus von vorbehandelten (vor-)polymerisierten Naturölen hoher Viskosität, insbesondere Standöl aus Leinöl oder einer Mischung aus Leinöl und Holzöl mit einer Viskosität von 10 bis 100 [Pa · s] (bei 20°C) und/oder entsprechenden synthetischen Ölen, wobei letztere bevorzugt ein Molekulargewicht von 500 bis 7000, eine dynamische Viskosität von mehr als 0,5 [Pa · s] bei 20°C und eine Jodzahl (Wijs) > 200 [g/100 g] aufweisen. 65

Die ungesättigten Ausgangsöle werden in einem ersten Verfahrensschritt mit Füllstoffen, einem Peroxid und

ggf. Pigmenten zu einer Paste gemischt und bei einer Temperatur von ca. 200 bis 280°C zu einem Zwischenprodukt I umgesetzt, wobei die Öle (weiter) polymerisiert und (teil-)vernetzt werden.

Als Füllstoffe werden organische oder anorganische, körnige oder faserförmige Materialien eingesetzt. Als organische Füllstoffe werden Korkmehl, Holzmehl, Kokos- oder Baumwollfasern sowie Stärke bevorzugt, als anorganische Füllstoffe Kreide, Kaolin und Bimsmehl.

Als Peroxide werden

Peroxid	Zersetzungstemperatur (°C)*	
n-Butyl-4,4'-Bis(t-butylperoxy)-valerat	140 bis 160	
1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Luperox 231)	135 bis 180	
Bis(2 t-butylperoxy-isopropyl)-benzol (Luperco 802)	170 bis 210	
d,d'-Bis(t-butylperoxy)-m/p-diisopropylbenzol	140 bis 185	15
t-Butyl-per-3,5,5-trimethyl-hexanoate (Luperox 270)	150 bis 190	
Di-(isopropylbenzyl)-peroxid (Luperoco 540)	160 bis 205	
tert. butyl-per-Ethylhexanoate (Luperox 26R)	100 bis 140	
tert. butylperbenzoat (Luperox P)	130 bis 175	
2,5-Dimethyl-2,5-bis(t-butylperoxy)-hexan (Luperox 101)	170 bis 210	20
2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexin-3 (Luperox 130)	180 bis 240	
Ethyl-3,3-bis-(t-butylperoxy)butyrat (Luperco 233)	155 bis 200	
Di-tert.-butylperoxid (Trigonox B)	180 bis 240	
Benzoylperoxid (Luperco AST)	150	
Di-benzoylperoxid (Lucidol)	120 bis 150	25
Di-lauroylperoxid (Interox)	80 bis 120	

(\* = empfohlene Vernetzungstemperatur des Herstellers)

bevorzugt.

Überraschend hat sich herausgestellt, daß die Reaktionstemperatur bei dem ersten Verfahrensschritt wesentlich oberhalb der Zersetzungstemperatur des Peroxids liegen muß, bevorzugt um 20 bis 130°C.

Das pastenförmige Gemisch aus Füllstoff, Ölen und Peroxid läßt sich beispielsweise in 2 bis 5 mm Stärke auf ein Teflonband über ein Rakelmesser auftragen und in einem Wärmekanal kontinuierlich in einem Zeitraum von 2 1/2 bis 3 Std. bei 250°C umsetzen. Die Reaktions(masse-)temperaturen liegen vorzugsweise 20 bis 130°C über den Zersetzungstemperaturen der einzelnen Peroxide.

Der nach den Reaktionsbedingungen festgewordene Kuchen läßt sich nach dem Abkühlen zu dem Zwischenprodukt I mahlen und danach entsprechend weiterverarbeiten.

Die Verarbeitung läßt sich ebenso, nach der Mischung der Komponenten in beispielsweise einem Eirisch-Mischer oder in einem Knetter während 30 bis 50 min und bei einer Temperatur von 210 bis 220°C vornehmen. Man erhält dabei ein rieselfähiges Zwischenprodukt I.

Die Polymerisation bzw. Teilvernetzung läßt sich aber auch in 40 bis 60 min bei 210°C auf einer Walze durchführen.

Kontinuierlich kann dieser Verarbeitungsprozeß auch auf einem sogenannten Scherwalzwerk bei Massetemperaturen zwischen 230 und 250°C erfolgen. Ein Scherwalzwerk ist ein offener Doppelschneckenextruder mit zwei gegenläufig arbeitenden, von außen zugänglichen, profilierten Scherwalzen. Das vorgemischte Material wird kontinuierlich in den Walzenspalt zugegeben, während das Reaktionsprodukt ebenso kontinuierlich über ein angesetztes Granulieraggregat zu einem gleichmäßigen Granulat verarbeitet wird. Ein geschlossener Doppelschneckenextruder kann ebenfalls verwendet werden.

Der chemische Prozeß ist exotherm, d. h. Wärme wird frei. Das Produkt muß der nach der Umsetzung gekühlt werden. Dieses kann mit Luft, aber auch mit Wasser erfolgen. Bei Durchführung des ersten Verfahrensschrittes (Herstellung des Zwischenproduktes I) ist insbesondere bei Verwendung geschlossener Vorrichtungen (Knetter, geschlossener Doppelschneckenextruder) auf eine genaue Temperaturführung (Temperaturregelung) zu achten, um eine Überhitzung des Zwischenproduktes zu vermeiden.

Es lassen sich bei dem Vorpolymerisationsprozeß der Naturöle mit Peroxiden noch Beschleuniger und flexibilisierende Komponenten zusetzen wie Acrylate, HDDA (Hexandioldiacrylat), Zitronensäure, Wollfett, Terpene. Der Zusatz der Peroxide schafft erst die Voraussetzung für die schnelle Reaktionsfähigkeit dieses Systems. Die Behandlung der Naturöle wie Leinöl, Sojaöl, Rapsöl, Fischöl oder Holzöle oder auch deren Umsetzungsprodukte mit Luft zu geblasenen Ölen führt, im Gegensatz zu den erfindungsgemäß eingesetzten vorbekannten Naturölen, unter den oben angeführten Bedingungen noch zu keiner trockenen Vorpolymerisation. Die Produkte bleiben viskos oder klebrig.

Im einfachsten Fall kann das wie vorstehend gewonnene Zwischenprodukt I wie Linoleumzement beim Linoleumprozeß weiterverarbeitet und mit Jutegewebe kaschiert werden. Man erhält so Produkte — auch bei Einarbeitung eines Jutegewebes — die eine ähnliche Sprödigkeit wie Linoleum aufweisen. Gegenüber Linoleum weist dieses Produkt jedoch keinerlei Schwermetalle auf, auch ist der Verarbeitungsprozeß verkürzt.

Überraschend wurde gefunden, daß man das erfindungsgemäß hergestellte, im wesentlichen aus vorpolymerisiertem und teilvernetztem Öl und Füllstoff bestehende, granuliert oder gekörnte Zwischenprodukt I durch Zusatz von Elastomeren, insbesondere Naturkautschuk, weiteren Füllstoffen sowie einem Vernetzungsmittel,

insbesondere Peroxid, zu flexiblen Produkten weiterverarbeiten kann, die in ihren Eigenschaften denen des Linoleums wesentlich überlegen sind.

- Hierzu wird das Zwischenprodukt I mit einem Elastomer wie Kunst- oder Naturkautschuk und/oder ein Kunst- oder Naturkautschuk-Latex, organischen oder anorganischen Füllstoffen, einem Vernetzungsmittel sowie ggf. Pigmenten (Farbstoff) vermischt und bei erhöhter Temperatur weiter vernetzt bzw. auspolymerisiert (2. Verfahrensschritt). Man kann auch verstärkende Eigenschaften durch den Zusatz von Polyolefinen erzielen. Bevorzugt wird eine Mischung enthaltend

- a) 5 bis 70 Gew.-% Zwischenprodukt I
- b) 5 bis 60 Gew.-% eines elastomeren Natur- oder Kunststoffes wie Naturkautschuk-Latex, Synthesekautschuk-Latex, Naturkautschuk, Synthesekautschuk, EPM, EPDM,
- c) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoff,
- d) 0,5 bis 7 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel aus der Gruppe
  - d<sub>1</sub>) schwefelhaltiges Vernetzungsmittel
  - d<sub>2</sub>) Peroxid

gemischt und bei erhöhter Temperatur vernetzt bzw. polymerisiert.

Es lassen sich zum einen die Naturkautschuk-Latices wie Kagetex, Revertex und Revultex in Kombination mit den vorpolymerisierten Ölen und Füllstoffen wie Kreide, Kaolin sowie bevorzugt Peroxiden als Vernetzungsmittel und Farbstoffen nach dem Streichverfahren als Paste auf ein Endlosband oder ein Jutegewebe aufrakeln — wobei das Wasser im Wärmekanal verdunsten kann und die endgültige Polymerisation weiterläuft, ggf. kann die Oberfläche zum besseren Verdunsten des Wassers noch genadelt werden, bevor die Bahnware oberflächenmäßig mit einem Prägewalzwerk geprägt und danach vernetzt wird.

Die vorgegebene Paste läßt sich auch über eine Walze oder ein Scherwalzwerk bei Temperaturen zwischen 100 und 140°C verarbeiten, wobei das Walzfell bei 140°C zu Platten verpreßt und vernetzt werden kann, während das aus dem Scherwalzwerk gewonnene Granulat über einen oder mehrere Extruder in unterschiedlichen Farben auch kontinuierlich über eine Doppelbandpresse oder ein gerändeltes Walzwerk mit anschließender Prägung und Vernetzung zu einem farbig marmorierten Bodenbelag verarbeitet werden kann. Anstelle der Kautschuk-Latices läßt sich auch Rohkautschuk in fester Form einsetzen, wobei die Ballen geschnitten und gemahlen werden und das daraus mit den übrigen Zuschlagstoffen hergestellte trockene Gemisch über Extruder, Walzwerk, Scherwalzwerk etc. weiterverarbeitet werden kann.

Die Vernetzung im 2. Verfahrensschritt erfolgt bevorzugt mit Peroxiden, wobei die Temperatur ggf. sogar unterhalb der vom Hersteller empfohlenen Vernetzungstemperatur liegen kann.

Ggf. können auch Schwefelverbindungen als Vernetzungsmittel im 2. Verfahrensschritt eingesetzt werden.

#### Wege zur Ausführung der Erfindung

##### Beispiel 1

Eine Mischung aus

- |              |  |
|--------------|--|
| 1a)          |  |
| 24,9 Gew.-%  | Leinöl-Standöl (Viskosität 80 [Pa · s], Fa. Vereinigte Uerdinger Ölwerke, Handelsbezeichnung: Leinöl-Standöl 800), |
| 1,25 Gew.-%  | Wollfett,  |
| 0,5 Gew.-%   | Peroxid 2,5-Dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)-hexan (Luperox 101, Fa. Luperox GmbH, Grünzburg),                      |
| 1 Gew.-%     | Holzmehl (C 120 F, Fa. Cellulose-Füllstoff-Fabrik, Mönchengladbach),   |
| 2 Gew.-%     | Dipenten,  |
| 1,6 Gew.-%   | Zitronensäure,   |
| 67,75 Gew.-% | Kreide (Juraperle MHM, Ulmer Füllstoff Vertrieb),  |
| 1 Gew.-%     | Farbe rot  |

wird in ein Planetenrührwerk eingegeben und in 5 min zu einer Paste homogenisiert und mit einem Rakelmesser in 2,2 mm Stärke auf ein Endlosteflonband aufgetragen und in einem Wärmekanal von 4 m Länge auf eine Temperatur von 255°C bei einer Geschwindigkeit von 0,15 m/min erhitzt. Das aus dem Kanal ausgetretene trockene Material wurde gekühlt und anschließend in Stücke gebrochen und gemahlen (Siebweite 1 mm) zu dem Zwischenprodukt I.

Das gemahlene Zwischenprodukt I (1a) wurde entsprechend folgender Rezeptur zu einer pastenförmigen Masse mit anderen Zusatzstoffen gemischt:

1b)	1a)	
20 Gew.-%	Kautschuk-Latex (Kagetex FA 60%ig, Fa. Kautschuk Gesellschaft, Frankfurt),	
49 Gew.-%	Vulkanisationshilfsmittel (Suplon 182 T, Fa. Synthomer Chem.),	
2 Gew.-%	Holzmehl (C120 F),	
2 Gew.-%	Kaolin (RC 32 K, Fa. Sachtleben Chemie GmbH),	5
25 Gew.-%	Schwefel-Vulkanisationsmittel (MC 12 V, Fa. Synthomer GmbH, Frankfurt)	
2 Gew.-%		

Die streichfähige Paste wurde auf ein Jutegewebe in einer Stärke von 3 mm aufgerakelt, 20 min bei 150°C getrocknet, mit einer Nadelwalze kontinuierlich perforiert und weitere 20 min in einem Kanal auf 150°C erwärmt. 10

Die so hergestellte Bahnenware wurde gestanzt und bei 150°C, 100 bar, 5 min verpreßt.  
Es entstand eine elastische gewebeverstärkte Fliese.

#### Beispiel 2 15

Eine Mischung aus

2a)			
29,3 Gew.-%	Holzöl-Leinöl-Standöl (Holzöl-Leinöl-Standöl 90/10, Fa. Vereinigte Uerdinger Ölwerke),		20
0,66 Gew.-%	Verlaufhilfsmittel (Byk 2600, Fa. Byk Chemie, Wesel),		
0,44 Gew.-%	Verlaufhilfsmittel (Bentone LT, Fa. Kronos Titan GmbH),		
1,8 Gew.-%	Zitronensäure,		
1,8 Gew.-%	Stärke (Spezialstärke 03430, Fa. Maizena, Hamburg),		25
36,50 Gew.-%	Kreide (Juraperle MHM, Ulmer Füllstoff-Vertrieb),		
27,40 Gew.-%	Kaolin (RC 32 K, Sachtleben Chemie, Frankfurt),		
1,2 Gew.-%	Peroxid (Percadox 14-90 K, Akzo Chemie)		
0,9 Gew.-%	Farbe gelb		30

wurde entsprechend Beispiel 1 in 4 mm Stärke auf ein Endlosband aufgetragen und in einem 4 m langen Wärmekanal bei 245°C und bei einer Geschwindigkeit von 0,05 m/min umgesetzt und anschließend zerkleinert. Das so gefertigte Zwischenprodukt I wurde in 5 min in einem Misch-Dissolver mit folgenden Zusatzstoffen zu einer streichfähigen Paste verarbeitet: 35

2b)			
12,7 Gew.-%	Zwischenprodukt I aus 2a),		
38,1 Gew.-%	Kautschuk-Latex (Kagetex FA 60%ig),		40
2,5 Gew.-%	Schwefel-Vulkanisationsmittel (MC 12 V),		
1,7 Gew.-%	Vulkanisationshilfsmittel (Suplon 182 T),		
12,7 Gew.-%	Kreide (Juraperle MHM),		
25,5 Gew.-%	Kreide (Calcilit 100, Fa. Alpha Füllstoff, Köln),		
6,8 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K).		45

Die Paste wurde entsprechend Beispiel 1 auf ein Jutegewebe aufgetragen und weiterverarbeitet.

#### Beispiel 3 50

Ein Ansatz bestehend aus

3a)			
28,00 Gew.-%	Holzöl-Leinöl-Standöl (Holzöl-Leinöl-Standöl 90/10),		55
1,13 Gew.-%	Peroxid (Percadox 14-40/K, Akzo Chemie),		
1,69 Gew.-%	Stärke (Spezialstärke 03430, Fa. Maizena),		
1,69 Gew.-%	Zitronensäure,		
0,56 Gew.-%	Verlaufsmittel (Byk 2600),		
9,40 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),		60
57,53 Gew.-%	Kreide (Juraperle MHM)		

wurde in einem Planetenrührer gemischt und entsprechend Beispiel 1 zu einem Mahlgut weiterverarbeitet (Zwischenprodukt I).

In einem zweiten Verarbeitungsschritt wurden zunächst

3b)		
14,4 Gew.-%		Rohkautschuk (14 mm Mahlstücke Rubber SIR 5 L, Fa. Kautschukgesellschaft, Frankfurt) zur Rohfellbildung auf ein auf 110°C beheiztes Walzwerk gegeben und danach
5	24 Gew.-%	Zwischenprodukt I aus 3a,
	9,6 Gew.-%	Holzmehl (Technocell FB 120, Cellulose Füllstoff Fabrik, Mönchengladbach),
	43,35 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
	0,32 Gew.-%	Titandioxid (RN 57 P, Titangesellschaft, Leverkusen),
	1,92 Gew.-%	Polyethylen (Baylon 23 L 100, Fa. Bayer, Leverkusen),
10	2,72 Gew.-%	Dicumylperoxid (Luperco 540-CD, Fa. Luperox GmbH),
	3,69 Gew.-%	Peroxid (Luperox P, tert.-butylperbenzoat, Fa. Luperox GmbH)

15 zugesetzt. Nach 10 min Walzdauer wurde ein 0,65 mm starkes, homogenes Rohfell ausgezogen, das 4-schichtig aufgelegt zu einer 2 mm starken Platte 10 min Preßzeit bei 140°C und 150 bar abgepreßt wurde. Die erhaltene Platte war flexibel und besaß eine Härte von 75 Shore C.

#### Beispiel 4

20 Ein Ansatz bestehend aus

4a)		
28,00 Gew.-%		Holzöl-Leinöl-Standöl (Holzöl-Leinöl-Standöl 90/10),
1,13 Gew.-%		Peroxid (Percadox 14-40/K, Akzo Chemie),
25	1,69 Gew.-%	Stärke (Spezialstärke 03430, Fa. Maizena),
	1,69 Gew.-%	Zitronensäure,
	0,56 Gew.-%	Verlaufhilfsmittel (Byk 2600),
	9,40 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
	55,73 Gew.-%	Kreide (Juraoperle MHM),
30	1,8 Gew.-%	Farbe (Titandioxid RN 57 P),

35 wurde in einem Planetenrührer gemischt und entsprechend Beispiel 1 zu einem Mahlgut weiterverarbeitet (Zwischenprodukt I). In einem zweiten Verarbeitungsschritt wurden zunächst

4b)		
14,9 Gew.-%		Rohkautschuk (Rubber SIR 5) zur Rohfellbildung auf ein auf 110°C beheiztes
		Walzwerk gegeben und danach
25 Gew.-%		Zwischenprodukt I aus 4a),
40	10 Gew.-%	Holzmehl (Technocell FB 80),
	44,8 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
	0,3 Gew.-%	Farbe (Titandioxid RN 57 P),
	2 Gew.-%	Polyethylen (Baylon 23 L 100),
45	3 Gew.-%	Vulkanisationsmittel (MC 12 V)

Die Walzdauer betrug 10 min und die Temperatur 140°C. Danach wurde das Vulkanisationsmittel in einem kurzen Zeitraum eingewalzt. Zwei der 1,3 mm starken Rohfelle wurden bei 140°C und 150 bar und 5 min zu einer 2 mm starken flexiblen Platte verarbeitet, deren Härte 72 Shore C betrug.

#### Beispiel 5

Es wurde entsprechend dem Beispiel 4 verfahren, wobei anstelle des Vulkanisationsmittels MC 12 V das Peroxid Luperox 130 eingesetzt wurde:

5b)		
15,1 Gew.-%		Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
25,2 Gew.-%		Zwischenprodukt I aus Beispiel 4a),
10 Gew.-%		Holzmehl (Technocell FB 80),
60	47 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
	0,35 Gew.-%	Farbe (Titandioxid RN 57 P),
	2 Gew.-%	Polyethylen (Baylon 23 L 100),
	0,35 Gew.-%	Peroxid (Luperox 130).

65 Die Walzdauer betrug 12 min und die Temperatur 140°C. Zwei Rohfelle wurden in einer Dicke von 1,35 mm abgezogen und 10 min bei 140°C und unter 150 bar zu einer 2 mm starken flexiblen Platte verpreßt, deren Shore C-Härte 68 betrug.

## Beispiel 6

Der Ansatz 4a) wurde im zweiten Arbeitsvorgang mit dem Peroxid Luperox 101 entsprechend dem Beispiel 5 verarbeitet und vernetzt. Der Anteil des Peroxids im Ansatz 6b) beträgt 0,35 Gew.-%. Die erhaltene flexible Platte besaß eine Shore C-Härte von 63.

## Beispiel 7

Zugrundegelegt wurde wieder der vorpolymerisierte Ansatz 4a), der dann nach Vorgabe des Kautschuks weiterverarbeitet wurde:

7b)	
14,7 Gew.-%	Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
24,4 Gew.-%	Zwischenprodukt I aus Beispiel 4a),
9,8 Gew.-%	Holzmehl (Technocell FB 80),
48,8 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
1,97 Gew.-%	Farbe rot,
0,33 Gew.-%	Peroxid (Luperox 101),

Die Walzdauer betrug 15 min bei einer Temperatur von 100°C. Zwei 1,25 mm starke Rohfelle wurden bei 140°C und 150 bar in 10 min zu einer 2 mm starken flexiblen Platte mit einer Shore C-Härte von 78 verpreßt.

## Beispiel 8

Die folgende Mischung wurde in einem Planetenmischer hergestellt:

8a)	
28,20 Gew.-%	Holzöl-Leinöl-Standöl (Holzöl-Leinöl-Standöl 90/10),
1,13 Gew.-%	Peroxid (Percadox 14-40),
1,69 Gew.-%	Stärke (Spezialstärke 03430),
1,69 Gew.-%	Zitronensäure,
0,56 Gew.-%	Verlaufsmittel (Byk 2600),
9,40 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
57,33 Gew.-%	Kreide (Juraperle MHM).

Die Weiterverarbeitung erfolgte auf einem offenen kontinuierlichen Misch- und Schwerwalzenextruder (Typ: COMET CMS 200—1500), der aus zwei mit Nuten versehenen Walzen bestand. Die erste Walze besaß 18 Nuten in 1,5 mm Tiefe und 8 mm Breite bei einem Steigungswinkel von 30° und die zweite Walze zusätzlich zwei Steilnuten in 8 mm Breite und 1 mm Tiefe mit 75° Steigung und um 180° versetzt angeordnet.

Jede Walze besaß zwei separat einstellbare Temperaturbereiche, wobei Friktion und Umdrehungszahlen beider Walzen variabel waren.

Am Ende der ersten Walze wurde ein mit Löchern von 4 mm Durchmesser versehener Zylinder hydraulisch angepreßt, wobei das durch die Öffnungen gepreßte Material im Inneren des Zylinders zu Granulat geschnitten und von einem darunter befindlichen Trichter aufgefangen wurde. Die Paste wurde links in den Spalt kontinuierlich aufgegeben. Die Verarbeitungsbedingungen waren:

### Walzentemperaturen

vorne	links	217°C	rechts	217°C
hinten	links	220°C	rechts	220°C

### Spalteinstellung

links	3 mm
rechts	1 mm
Durchsatz 40 kg Granulat/Std.	

Das so gefertigte Granulat 8a) wurde mit verschiedenen eingefärbten Kautschukansätzen gemischt:

8b)	
15 Gew.-%	Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
24 Gew.-%	Zwischenprodukt I aus 8a),
10 Gew.-%	Holzmehl (Technocell FB 80),
5 47,65 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
1,0 Gew.-%	Farbe blau,
0,35 Gew.-%	Peroxid (Luperox 101),
2,0 Gew.-%	Polyethylen (Baylon 23 L 100),
8c)	
10 15 Gew.-%	Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
24 Gew.-%	Zwischenprodukt I aus 8a),
10 Gew.-%	Holzmehl (Technocell FB 80),
47,65 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
1,0 Gew.-%	Farbe rot,
15 0,35 Gew.-%	Peroxid (Luperox 101),
2,0 Gew.-%	Polyethylen (Baylon 23 L 100),
8d)	
15 Gew.-%	Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
24 Gew.-%	Zwischenprodukt I aus 8a),
20 10 Gew.-%	Holzmehl (Technocell FB 80),
47,65 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
1,0 Gew.-%	Farbe grün,
0,35 Gew.-%	Peroxid (Luperox 101),
2,0 Gew.-%	Polyethylen (Baylon 23 L 100),
25	

Die Ansätze 8b) bis 8d) wurden nacheinander auf dem Scherwalzwerk unter folgenden Bedingungen nachgearbeitet und granuliert.

Walzentemperaturen				
30	vorne hinten	links links	210° C 210° C	rechts rechts
				110° C 110
Spalteinstellung				
35		links rechts	0,4 mm 1 mm	
Walzenumdrehung/min				
40		vorne hinten	29,4 22,8	

Die verschiedenfarbigen Granulate wurden zu gleichen Gewichtsteilen gemischt und auf eine Walze gegeben, die folgende Verfahrenseinstellung besaß:

50	Walzentemperaturen	110° C
	Walzenspalt	0,8 mm
	Umdrehungsgeschwindigkeit	vorne 10 m/min hinten 7 m/min

55 Sobald sich ein geschlossenes Fell gebildet hat, wurde es abgenommen.  
Es wurden vier mal 0,7 mm starke Felle aufeinandergelegt und unter einer Presse verdichtet; Temperatur 140° C, Druck 150 bar, Preßzeit 10 min.  
Es wurde ein mehrfarbiger, längsstrukturierter, homogener Belag mit einer Shore C-Härte von 74 erhalten.

#### Beispiel 9

Ein vorpolymerisierbarer Ansatz (Zwischenprodukt I) nach Beispiel 4a) wurde wie folgt auf einem Walzwerk compounding:



9b

15,4 Gew.-%	Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
25,7 Gew.-%	Zwischenprodukt I aus Beispiel 4a),
10,3 Gew.-%	Holzmehl (Technocell FB 80),
48,1 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K)
0,2 Gew.-%	Farbe rot,
0,30 Gew.-%	schwefelhaltiges Vernetzungsmittel (MC 12 V).

Die Walzentemperatur betrug 140°C, die Walzzeit vor der Zugabe des Vulkanisationsmittels 10 min und die Preßbedingungen waren 140°C, 150 bar und 5 min Preßzeit. 10

Das so hergestellte Material eignet sich sehr gut als Fußbodenbelag. Gegenüber Linoleum sind die besondere Flexibilität, geringere Sprödigkeit und ein günstigeres Eindruckverhalten hervorzuheben.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die wichtigsten Eigenschaften:

Tabelle 1

	Linoleum (m. Jutegewebe)	Produkt Beisp. 9 (ohne Jutegewebe)
Dicke mm	3,13	2,24
Rohdichte g/cm <sup>3</sup>	1,22	1,77
Shore A-Härte (DIN 53 505)	90	92,6
Zugfestigkeit N/mm <sup>2</sup>	9	4
(DIN 53 571)	4	4
Reißdehnung %	8	15
(DIN 53 571)	10	10
Dornbiegeversuch	80/100	15/20
DIN 51 949 mm		
Bruch/gut		
Eindruck nach 150 min	0,66	0,17
Belastung mm (DIN 51 955)		
Eindruck nach 150 min	0,05	0,04
Entlastung mm (DIN 51 955)		
Verschleißprüfung	0,3—0,7	0,44
(DIN 51 963)		
Dickenverlust mm		

Beispiel 10

Die Polymerisation und Vernetzung läßt sich auch durch gleichzeitigen Einsatz verschiedener Peroxide mit unterschiedlichen Zersetzungszeichen und in Abhängigkeit vom Bindemittelanteil und dem Pflanzenöl-/Naturkautschuk-Verhältnis in einem weiten Bereich der Flexibilisierung und des Härtegrades steuern.

Eine vergleichende Serie wurde mit dem Ansatz 8a) und Rohkautschuk-Ansatz 10b), der unter variablen Bindemittel-Anteilen und Verhältnissen auf der Walze verarbeitet und anschließend zu Platten verpreßt wurde, durchgeführt. Die gemessenen Shore C-Härten zwischen 51 und 83 geben einen Teilaspekt der Möglichkeiten des erfindungsgemäßen Verfahrens wieder.

10b)

X Gew.-%	Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
Y Gew.-%	Zwischenprodukt I aus Beispiel 8a),
Z Gew.-%	Füllstoff-Gemisch Kaolin/Juraperle,
3 Gew.-%	Farbe (Titandioxid RN S 7 P),
2 Gew.-%	Polyethylen (Baylon 23 L 100),
0,5 Gew.-%	Antioxidanz (Irganox 1010),
2,89 Gew.-%	Peroxid (Luperco S40-CD),
0,38 Gew.-%	Peroxid (Luperox P).
(Summe = 100%)	

Die Verarbeitung erfolgt entsprechend Beispiel 8. Tabelle 2 gibt die Abhängigkeit der Shore C-Härte in Abhängigkeit von dem Gesamt-Bindemittelanteil (Standöl + Naturkautschuk) im fertigen Belag und Standöl/Kautschuk-Verhältnis wieder:

Tabelle 2

		Bindemittel Öl + Kautschuk Gew.-%	Anteil Standöl Gew.-%	Anteil Naturkautschuk Gew.-%	Verhältnis Öl : Kautschuk	Shore C-Härte
5						
	1.	20	5	15	25 : 75	77
	2.	20	10	10	50 : 50	83
10	3.	20	15	5	75 : 25	—
	4.	22	15	7	68 : 32	73
	5.	25	10	15	40 : 60	77
	6.	25	15	10	60 : 40	71
	7.	30	10	20	33 : 67	69
15	8.	30	15	15	50 : 50	65
	9.	30	20	10	67 : 33	63
	10.	40	10	30	25 : 75	51

## Beispiel 11

20 Das Zwischenprodukt I gemäß Beispiel 3a) wurde wie folgt in einem zweiten Arbeitsschritt weiterverarbeitet:

	11b)	
	7,1 Gew.-%	Zwischenprodukt I gemäß Beispiel 3a),
25	10 Gew.-%	Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
	10 Gew.-%	Holzmehl (FB 120),
	0,3 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
	3 Gew.-%	Farbe (Titandioxid RN 57 P),
	2 Gew.-%	Polyethylen (Baylon 23 L 100)
30	0,5 Gew.-%	Antioxidanz (Irganox 1010),
	2,82 Gew.-%	Peroxid (Luperco 540-CD 40%ig),
	0,38 Gew.-%	Peroxid (Luperox P 98%ig).

35 Der Ansatz 11b) wurde 10 min bei einer Temperatur von 140°C auf einem Walzwerk verarbeitet. Das Walzfell wurde unter einer Presse bei 140°C und 150 bar in 10 min zu einer 2 mm starken Platte verpreßt. Die Härte betrug 69 Shore C.

## Beispiel 12

40 Das Zwischenprodukt I gemäß Beispiel 3a) wurde in einem zweiten Arbeitsschritt mit einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer (EPDM) wie folgt verarbeitet:

	12a)	
45	25 Gew.-%	Zwischenprodukt I gemäß Beispiel 3a),
	15 Gew.-%	EPDM (Buna AP 437, Hüls AG),
	10 Gew.-%	Holzmehl (Technocell FB 120),
	41,3 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
	3 Gew.-%	Farbe (Titandioxid RN 57 P),
50	2 Gew.-%	Polyethylen (Baylon 23 L 100),
	0,5 Gew.-%	Antioxidanz (Irganox 1010),
	2,82 Gew.-%	Peroxid (Luperco 540-CD 40%ig),
	0,38 Gew.-%	Peroxid (Luperox P 98%ig).

55 Der Ansatz 12b) wurde in 15 min bei 110°C zu einem Walzfell ausgewalzt und danach zu einer 2 mm starken Platte bei 140°C und 150 bar abgepreßt (Preßdauer 10 min). Die Härte betrug 81 Shore C.

## Beispiel 13

60 Die folgende Mischung wurde in einem Planetenmischer hergestellt:

13a)	
14,1 Gew.-%	Holzöl-Leinöl-Standöl (Holzöl-Leinöl-Standöl 90 : 10),
14,1 Gew.-%	polymeres Öl (Polyöl Hüls 130, Fa. Hüls AG, Marl),
1,13 Gew.-%	Peroxid (Percadox 14-40 K, 40%ig),
1,67 Gew.-%	Stärke (Spezialstärke 03430),
1,69 Gew.-%	Zitronensäure,
0,56 Gew.-%	Verlaufhilfsmittel (Bük 2600),
9,4 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
57,35 Gew.-%	Kreide (Juraperle (MHM),

wurde entsprechend Beispiel 1a) gemischt. Die Paste wurde auf ein Endlosband aufgetragen und in einem Wärmekanal bei 255°C vernetzt, abgekühlt, zerkleinert, gemahlen und gesiebt. Das so hergestellte Zwischenprodukt I wurde mit Rohkautschuk weiterverarbeitet:

13b)	
15 Gew.-%	Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
25 Gew.-%	Zwischenprodukt I (13a),
10 Gew.-%	Holzmehl (Technocell FB 120),
41,3 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
3 Gew.-%	Farbe (Titandioxid RN 57 P),
2 Gew.-%	Polyethylen (Baylon 23 L 100),
0,5 Gew.-%	Antioxidanz (Irganox 1010),
2,82 Gew.-%	Peroxid (Luperco 540-CD),
0,38 Gew.-%	Peroxid (Luperox P).

Der Ansatz 13b) wurde auf einer Walze in 10 min bei 110°C zu einem Rohfell verarbeitet und anschließend bei 140°C und 150 bar in 10 min zu einer 2 mm starken Platte verpreßt. Die Shore C-Härte betrug 68 bis 69.

#### Beispiel 14

##### Der Ansatz

14a)	
28,2 Gew.-%	polymeres Öl (Polyöl Hüls 130),
1,13 Gew.-%	Peroxid (Percadox 14-40 K),
1,69 Gew.-%	Stärke (Spezialstärke 03430),
1,69 Gew.-%	Zitronensäure,
0,56 Gew.-%	Verlaufhilfsmittel (Bük 2600),
9,4 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
57,33 Gew.-%	Kreide (Juraperle MHM),

wurde entsprechend Beispiel 1 zu dem Zwischenprodukt I verarbeitet und danach mit Rohkautschuk nach folgendem Ansatz weiterverarbeitet:

14b)	
15 Gew.-%	Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
25 Gew.-%	Zwischenprodukt I (14a),
10 Gew.-%	Holzmehl (Technocell FB 120),
41,3 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (R 32 K),
3 Gew.-%	Farbe (Titandioxid RN 57 P),
2 Gew.-%	Polyethylen (Baylon 23 L 100),
0,5 Gew.-%	Antioxidanz (Irganox 1010),
2,82 Gew.-%	Peroxid (Luperco 540-CD),
0,38 Gew.-%	Peroxid (Luperox C).

Der Ansatz 14b) wurde auf einem Walzwerk in 10 min bei 110°C zu einem Rohfell verarbeitet und danach bei 140°C und 150 bar in 10 min zu einer 2 mm starken Platte verpreßt. Die Härte betrug 66 bis 67 Shore C.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt den Vorteil gegenüber dem Linoleumverfahren, daß es sich ohne wochenlange Temperung bei erhöhten Temperaturen, mit kurzen Verweilzeiten unter Einsatz moderner Verarbeitungsverfahren wie mischen, vopolymerisieren, walzen, granulieren, extrudieren, vorvernetzen, compounding, verformen, verpressen und vernetzen, anwenden läßt, wobei durch den Naturkautschukanteil die vernetzbaren ungesättigten Pflanzenöle in beliebiger Weise flexibilisiert oder elastifiziert werden können, während das durch Luftoxidation vernetzte Linoleum einen spröden und brüchigen Charakter aufweist.

Die in den Beispielen geschilderte Verfahrenstechnik läßt sich natürlich auch — analog dem Scherwalzverfahren

ren zur kontinuierlichen Granulatherstellung — auf Walzen, Kalender oder auch Doppelbandpressen zur kontinuierlichen Bahnenwarenherstellung einsetzen, wobei vor der Endvernetzung das Material noch geprägt werden kann.

5

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden wie Boden- oder Wandbelägen, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

Eine Mischung enthaltend:

10

a) 20 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Öle der Gruppe

a<sub>1</sub>) Standöl aus Naturölen wie Leinöl, Holzöl, Sojaöl oder anderen Naturölen oder deren Mischungen,

15

a<sub>2</sub>) polymeres, künstliches oder natürliches Öl mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 7000, einer dynamischen Viskosität (20°C) von > 0,5 [Pa · s] und einer Jodzahl (Wijs) > 200 [g/100 g],

b) 50 bis 75 Gew.-% Füllstoffe und

c) ein Peroxid

20

wird bei einer Temperatur von 200 bis 280°C zu einem teilpolymerisierten und teilvernetzten Zwischenprodukt I in Form eines Granulates oder Mahlgutes verarbeitet (erste Reaktionsphase), das anschließend, ggf. unter weiterer Zugabe von Bindemitteln und Zuschlagstoffen, weiterverarbeitet wird zu den Flächengebilden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Standöl ein aus Leinöl oder aus Leinöl und Holzöl gewonnenes Standöl einer dynamischen Viskosität (20°C) von > 10 [Pa · s] und einer Jodzahl (Wijs) > 100 [g/100 g] eingesetzt wird.

25

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung zusätzlich

d) 0,1 bis 2,6 Gew.-% Wollfett und/oder

e) 0,1 bis 5 Gew.-% Terpene und/oder

f) 0,1 bis 3 Gew.-% Zitronensäure enthält.

30

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung enthaltend

a) 5 bis 70 Gew.-% Zwischenprodukt I

b) 5 bis 60 Gew.-% eines elastomeren Natur- oder Kunststoffes wie Naturkautschuk-Latex, Synthesekautschuk-Latex, Naturkautschuk, Synthesekautschuk, EPM, EPDM,

c) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoff,

35

d) 0,5 bis 7 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel aus der Gruppe

d<sub>1</sub>) schwefelhaltiges Vernetzungsmittel

d<sub>2</sub>) Peroxid

gemischt und bei erhöhter Temperatur vernetzt bzw. polymerisiert werden (zweite Reaktionsphase).

40

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die (Teil-)Vernetzung und (Teil-)Polymerisation in der ersten Reaktionsphase (Zwischenprodukt I) und in der zweiten Reaktionsphase mit Peroxiden durchgeführt wird, wobei der Anteil des Peroxids in der ersten Reaktionsphase 0,1 bis 1,5 Gew.-% und in der zweiten Reaktionsphase 0,3 bis 7 Gew.-% — jeweils bezogen auf den Gesamtansatz — beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtbindemittelanteil — bezogen auf den Gesamtansatz — zwischen 20 und 40 Gew.-% liegt bei einem Öl/Elastomer-Verhältnis von 1 : 3 bis 3 : 1.

45

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Zwischenprodukt für die zweite Reaktionsphase zusätzlich

e) 0,1 bis 5 Gew.-% Polyolefine, bevorzugt Polyethylen, und/oder

f) 0,1 bis 2 Gew.-% Acrylate

eingesetzt werden.

50

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Reaktionsphase in einem Wärmekanal, auf einem Walzwerk, in einem Knetter oder bevorzugt auf einem Scherwalzwerk erfolgt und die zweite Reaktionsphase in einem Wärmekanal, auf einem Walzwerk, in einem Knetter oder bevorzugt auf einem Scherwalzwerk, in einem Extruder oder in einer Doppelbandpresse.

55

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Reaktionsphase bei 220 bis 260°C und die zweite Reaktionsphase bei 100 bis 220°C, bevorzugt bei 130 bis 180°C abläuft.

60

65